



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C10M 173/02 // (C10M 173/02 C10M 133:06, 133:30, 145:40) C10N 40:00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/18121</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1993 (16.09.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00413</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1993 (22.02.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 06 506.2 2. März 1992 (02.03.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN- KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LAUFENBERG, Alfred [DE/DE]; Urdenbacher Straße 13, D-4057 Dormagen 5 (DE). WINKELMANN, Birgit [DE/DE]; Ginsterpfad 1a, D-4150 Krefeld (DE). STROTHOFF, Werner [DE/ DE]; Eggbergstraße 8, D-7888 Rheinfelden 4 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: SURFACE-ACTIVE BASE FOR NON-SOAP LUBRICANTS</p> <p>(54) Bezeichnung: TENSIDBASIS FÜR SEIFENFREIE SCHMIERMITTEL</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> $\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R-[NH-(CH_2)_n]_m - N - R^3 - COOM \quad (I) \\ \\ R^2 \end{array}$ </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Non-soap lubricants on the basis of amphoteric compounds, primary, secondary and/or tertiary amines and/or salts of such amines having the general formulae (I), (IIa): R⁴-NH-R⁵, (IIb): R⁴-N+H₂-R⁵ X⁻, (IIIa): R⁴-NH-(CH₂)₃NH₂, (IIIb): R⁴-NH-(CH₂)₃N+H₃ X⁻, (IIIc): R⁴-N+H₂-(CH₂)₃N+H₃ 2X⁻, (IVa): R⁴-NR⁷R⁸ and/or (IVb): R⁴-N+HR⁷R⁸ X⁻ contain alkyl dimethylaminooxides and/or alkyloligoglycosides as non-ionic surface-active agents.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Offenbart werden seifenfreie Schmiermittel auf der Basis von amphoteren Verbindungen, primären, sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine der allgemeinen Formeln (I), (IIa): R⁴-NH-R⁵, (IIb): R⁴-N+H₂-R⁵ X⁻, (IIIa): R⁴-NH-(CH₂)₃NH₂, (IIIb): R⁴-NH-(CH₂)₃N+H₃ X⁻, (IIIc): R⁴-N+H₂-(CH₂)₃N+H₃ 2X⁻, (IVa): R⁴-NR⁷R⁸ und/oder (IVb): R⁴-N+HR⁷R⁸ X⁻ enthaltend Alkyldimethylaminooxide und/oder Alkyloligoglycoside als nichtionische Tenside.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Tensidbasis für seifenfreie Schmiermittel

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Tensidbasis für an sich bekannte seifenfreie Schmiermittel, enthaltend Alkylamine und/oder amphotere Verbindungen, gegebenenfalls Wasser sowie weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Schmiermittel als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie. Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Schmiermittel hier Verwendung zum Schmieren, Reinigen und Desinfizieren von automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen, die beim Abfüllen von Lebensmitteln, vorzugsweise Getränken, in Glas- und Kunststoffflaschen, Dosen, Gläser, Fässer, Getränkecontainer (KEG), Papier- und Pappbehälter und dergleichen eingesetzt werden.

Die bisher als Schmiermittel eingesetzten Kettengleitmittel basieren einerseits auf Fettsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Alkanolaminsalze oder auf Fettaminen in Form ihrer organischen oder anorganischen Salze.

Die DE-A-23 13 330 beschreibt Schmiermittel auf Seifenbasis, die wäßrige Mischungen von C₁₆-C₁₈-Fettsäuresalzen und oberflächenaktiven Substanzen enthalten.

Neben diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis werden ansonsten hauptsächlich solche auf Basis von primären Fettaminen verwendet. So beschreibt die DE-A-36 31 953 ein Verfahren zum Schmieren von kettenförmigen Flaschentransportbändern in Getränkeabfüllbetrieben, insbesondere in Brauereien, sowie zum Reinigen der Bänder mittels

eines flüssigen Reinigungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kettenförmigen Flaschentransportbänder mit Bandschmiermitteln auf Basis neutralisierter primärer Fettamine, die vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome aufweisen und einen ungesättigten Anteil von mehr als 10 % enthalten, schmiert und die Flaschentransportbänder mit kationischen Reinigungsmitteln, nämlich quaternären Ammoniumverbindungen wie Alkyltrimethylammonium-, Dialkyldimethylammonium- und Alkyldimethylbenzylammoniumchloriden oder organischen Säuren reinigt.

Schließlich sind im Stand der Technik weitere Kettenschmiermittel bekannt; so beschreibt die EP-A-0 044 458 Schmiermittelzubereitungen, die praktisch frei von Fettsäureseifen sind und die weiterhin ein carboxyliertes nichtionisches Tensid und ein Acylsarcosinat enthalten. Der pH-Wert dieser Produkte beträgt 7 bis 11 und liegt somit vorzugsweise im neutralen bis alkalischen Bereich.

Die DE-A-38 31 448 betrifft schließlich wäßrige, klarwasserlösliche, seifenfreie Schmiermittelzubereitungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmiermittelzubereitungen, insbesondere als Schmiermittel zum Transport von Glasflaschen oder Polyethylenterephthalat-Flaschen. Die im wesentlichen neutralen wäßrigen Schmiermittelzubereitungen (pH im Bereich von 6 bis 8) enthalten Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkanolphosphate und Alkancarbonsäuren, gegebenenfalls neben üblichen Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Entschäumungsmitteln und Desinfektionsmitteln.

Allerdings zeigen auch diese beiden oben beschriebenen Produkte noch folgende drei Nachteile:

1. Sie sind mikrobiologisch ungünstig, da sie hervorragende Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen schaffen.

2. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe Reinigungskraft.
3. Schließlich weisen sie ein schwer zu kontrollierendes Schaumverhalten auf.

In der DE-A-39 05 548 werden Schmiermittel beschrieben, die mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze derartiger Amine enthalten.

In jüngster Zeit werden häufig Getränke in Polyethylenterephthalat (PET)-Flaschen abgefüllt. Insbesondere für kohlensäurehaltige Getränke wie Mineralwasser und Limonaden haben sich in diesem Bereich PET-Mehrwegflaschen bewährt. Während des Transportes der Flaschen in den Abfüllbetrieben kommen diese Flaschen mit Kettentransportband-Schmiermitteln in Kontakt. Ein mehr oder weniger großer Teil des Kettentransportband-Schmiermittels verbleibt an den Flaschen, trocknet an und führt teilweise zu Schädigungen dieser Flaschen. Insbesondere sind in der Anwendungstechnik Risse im PET-Material, sogenannte Spannungsrisse, festgestellt worden. Dies führt im Extremfall zum Platzen der Flasche.

Aus diesem Grunde wurden bisher zur Schmierung der Flaschen praktisch ausschließlich seifenhaltige Kettentransport-Schmiermittel eingesetzt, die von den Herstellern jeweils auf ihre spezielle Eignung untersucht und freigegeben wurden. Allgemein im Stand der Technik bekannte Kettentransportband-Schmiermittel auf Alkylaminbasis, die wie oben aufgeführt, eine breite Verwendung im Stand der Technik für den Transport von anderen Getränkegebinden finden, führten scheinbar zu einer Schädigung der Flaschen.

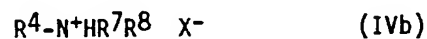
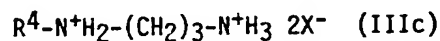
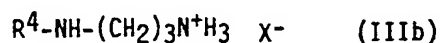
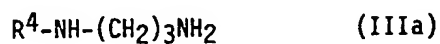
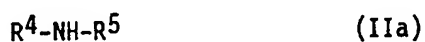
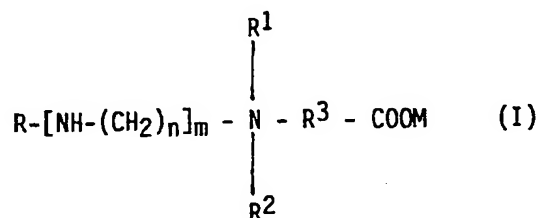
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein Kettentransportband-Schmiermittel zur Verfügung zu stellen, das den Bedürfnissen der Anwendungsseite dahingehend gerecht wird, daß der

sogenannte Reibbeiwert gleich oder weniger 0,1 bis 0,12 beträgt, das Produkt gleichzeitig reinigt, schmiert und desinfiziert, das Produkt in möglichst geringen Konzentrationen einsetzbar ist, das Produkt die PET-Flaschen nicht schädigt, das Produkt unabhängig von der Wasserhärte einsetzbar ist und das Produkt insbesondere für den Mischbetrieb PET-Glas geeignet ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß nicht die Alkylamine selbst, sondern die üblicherweise eingesetzten Hilfsstoffe wie nichtionische Tenside, insbesondere alkoxilierte Fettamine, Fettalkohole, alkoxilierte Fettalkohole, zu einer mehr oder weniger großen Schädigung der PET-Mehrwegflaschen führten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wurde gelöst durch die Verwendung bestimmter nichtionogener Tenside, die sämtliche Anforderungen an Kettentransportband-Schmiermittel, wie oben aufgeführt, erfüllen.

Die vorliegende Erfindung betrifft seifenfreie Schmiermittel auf der Basis von amphoteren Verbindungen, primären, sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine der allgemeinen Formel (I), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa) und (IVb)



wobei

R für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,

R¹ für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Rest -R³COOM

R² nur für den Fall, daß M eine negative Ladung darstellt für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

- R³ für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,
- R⁴ für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,
einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,
- R⁵ für Wasserstoff oder - unabhängig von R⁴ - für einen Rest R⁴,
- X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder R⁶-COO⁻ steht, wobei
- R⁶ für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann, steht, und
- R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann,

M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Benzylrest oder eine negative Ladung,
n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 12,
m für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 5 und
l für eine Zahl im Bereich von 0 bis 5
steht,

enthaltend Alkyldimethylaminoxide und/oder Alkyloligoglycoside als nichtionische Tenside.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, für welche gilt:

R = gesättigter oder einfach oder mehrfach ungesättigter, linearer Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -CO- substituiert sein kann, insbesondere unsubstituierter, gesättigter linearer Alkylrest mit 12 bis 14 C-Atomen,
R¹ = Wasserstoff, Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder ein Rest -CH₂CH₂OH, insbesondere Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
R² = Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
R³ = Methylen- oder Di-methylen-rest, insbesondere Methylenrest,
M = Wasserstoff oder eine negative Ladung,
n = 2 oder 3, insbesondere 2
m = 0, 1 oder 2, insbesondere 0.

Hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen einen sehr guten Reibbeiwert, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung sowie gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich zu den genannten positiven Eigenschaften werden folgende Randbedingungen erfüllt: Mäßiges Schaumverhalten verbessert die Schmierwirkung an Problemzonen, wie

Drehtellern, Wechslern usw., hohe Substantivität und damit hohe Schmierleistung auch bei ungünstigen Betriebsbedingungen (z.B. Unterbandschmierung), allgemein einsetzbar auch bei apparativen Unzulänglichkeiten, guter Reinigungseffekt, hohe Kapillaraktivität und Filmbildung an Oberflächen, auch in Gegenwart von organischen Belastungen und Säuren oder Alkalien wirksam und auch als Konzentrat nicht korrosiv.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen sind beim Einsatz in der Getränkeindustrie im Gegensatz zu den bislang eingesetzten Kettenschmiermitteln sowohl unabhängig von der Wasserqualität als auch schaumarm, lagerstabil bei tiefen Temperaturen, nicht korrosiv und besonders umwelt- und hautverträglich.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind prinzipiell ebenso wie das Verfahren zu ihrer Herstellung aus "Fettamine und Folgeprodukte", Firmenschrift der Hoechst AG, bekannt.

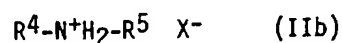
Beispiele für amphotere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die im Sinne der Erfindung auch bevorzugt eingesetzt werden, sind nachstehend genannt: Dodecyl-aminopropyl-glycin, Dodecyl-di(aminoethyl)-glycin, N-Dodecyl-N,N-dipropyl-glycin, N-Cocos-N,N-dimethyl-glycin (Cocos = Fettalkylreste mit vorzugsweise 12 bzw. 14 C-Atomen), N-Hexadecyl-N,N-dimethyl-glycin, N-Soja-N,N-dimethyl-glycin (Soja = ein- und zweifach ungesättigte Fettalkylreste mit vorzugsweise 18 C-Atomen), N-Decyl-N,N-dimethylglycin, Dodecyl-di(aminoethyl)-glycin, C₁₀₋₁₈-Fettsäureamidoethyl-N-hydroxyethyl-glycin.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV) in Mengen von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung.

Mithin können derartige Schmiermittelkombinationen im Sinne der Erfindung ausschließlich aus den genannten amphoteren Verbindungen bestehen und der dazugehörigen Tensidbasis. Ferner umfaßt die Erfindung auch solche Schmiermittel-Formulierungen, die die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV) nur zu einem geringeren Anteil, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 12 Gew.-%, enthalten. Der Rest der Schmiermittel-Formulierungen besteht in diesem Falle vorzugsweise aus Wasser und zusätzlich gegebenenfalls aus Zusatz- und/oder Hilfsstoffen sowie der genannten Tensidbasis.

Als Schmiermittelbestandteile kommen ferner primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine und/oder Salze derartiger Amine in Betracht, wie sie - unter anderem - in der vorstehend zitierten deutschen Patentanmeldung DE-A-39 05 548 beschrieben sind.

Somit können die erfindungsgemäßen Schmiermittel primäre oder sekundäre Amine der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb)



enthalten,

wobei der Rest R^4 bedeutet:

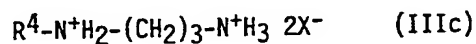
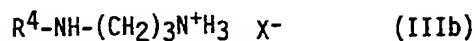
- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halo-

gen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,
 und X^- für ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder R^6-COO^- , mit R^6 = Wasserstoff, einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls durch $-OH$, $-NH_2$ oder $-NH-$ substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen entsprechenden Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann, steht und
 R^5 für einen Rest R^4 oder Wasserstoff.

Als Beispiele für sekundäre Amine der allgemeinen Formel (IIa) und (IIb) seien genannt:

Di-cocos-amin, Di-stearyl-amin, Di-talg-amin sowie entsprechende Salze, vorzugsweise die Acetate.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel können sekundäre Diamine der allgemeinen Formeln (IIIa), (IIIb) oder (IIIc)

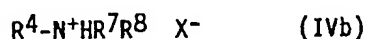


enthalten, wobei die Reste R^4 und X^- jeweils die vorstehend für die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb) angegebenen Bedeutungen haben.

Als Beispiele für sekundäre Diamine der allgemeinen Formeln (IIIa), (IIIb) und (IIIc) seien genannt:

N-Lauryl-propylendiamin und N-Talg-propylendiamin, jeweils in Form der freien Amine sowie in Form der Acetat-Salze.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Schmiermittel tertiäre Amine der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



enthalten, wobei die Reste R^4 und X^- jeweils die für die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb) angegebenen Bedeutungen haben und die Reste R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander bedeuten:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten eine Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann.

Als Beispiele für tertiäre Amine der allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb) seien genannt: N,N-Dipropyl-N-laurylamin, N,N-Dimethyl-N-laurylamin, N,N-Dimethyl-N-hexadecylamin, N,N-Dimethyl-N-cocosamin, N,N-Dimethyl-N-cetylamin sowie die entsprechenden Acetat-Salze.

Im Sinne der Erfindung ist es bevorzugt, zusätzlich zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Gemische von sekundären Diaminen der allgemeinen Formeln (III) und tertiären Aminen der allgemeinen Formeln (IV) einzusetzen, beispielsweise ein Gemisch aus N-Lauryl-

propylen-diammoniumacetat und N,N-Dimethyl-N-lauryl-ammoniumacetat im Gewichtsverhältnis 1 : 2 bis 3 : 1, vorzugsweise 2 : 1.

Primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die den vorstehend angegebenen allgemeinen Formeln (II), (III) und (IV) entsprechen, können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden und werden zum Teil als Handelsprodukte angeboten, beispielsweise von der Hoechst AG, Frankfurt am Main, Deutschland, unter der Bezeichnung GENAMIN^R oder von der Lonza AG, Basel, Schweiz, unter der Bezeichnung LONZABAC^R 12.

Das Gewichtsverhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu den Aminen der allgemeinen Formeln (II), (III) und/oder (IV) ist nicht kritisch. Bevorzugt wird jedoch ein Gewichtsverhältnis von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II), (III) und/oder (IV) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere ein Verhältnis von 5 : 1 bis 1 : 1, eingestellt. Das oben genannte Gewichtsverhältnis ist auf die Summe der gegebenenfalls einzeln eingesetzten Verbindungen (II), (III) und (IV) bezogen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmiermittel als Hilfsstoffe Lösungsvermittler zum Erhalt einer homogenen, klarwasserlöslichen Anwendungslösung enthalten. Als solche kommen beispielsweise in Betracht: Alkohole, Polyalkohole, Ether oder Polyether, insbesondere Isopropanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Ethylenglykol-ether. Die Menge des zu verwendenden Lösungsvermittlers richtet sich im Einzelfall nach dem eingesetzten Betain bzw. Amin, der Fachmann wird im Einzelfall die erforderliche Menge an Lösungsvermittler durch Ausprobieren ermitteln. Im allgemeinen sind Zusätze an Lösungsvermittler im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hinreichend.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die einzusetzenden Alkyldimethylaminoxide mit einer Kettenlänge von 10 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen, im Alkylrest ausgestattet. Hierbei können die Alkylketten linear oder verzweigt, gesättigt, einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

Alkyloligoglykoside im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen vorzugsweise Verbindungen der Formel (V),



in der

R^1 für einen Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,

$[G]$ für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und

p für Zahlen von 1 bis 10

steht.

Bevorzugt sind Alkyloligoglykoside, die sich von Aldosen bzw. Ketosen und wegen ihrer leichten Verfügbarkeit insbesondere von der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyloligoglykoside sind somit die Alkyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Bevorzugt sind Alkyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0; besonders bevorzugt sind solche Alkyloligoglykoside, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 8 bis 16, insbesondere 8 bis 10, Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen auf Basis von natürlichen Fetten und Ölen, beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl oder Rindertalg.

Alkyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum hinsichtlich ihrer Struktur und Synthese sei auf die Europäische Patentanmeldung EP-A-0 301 298 verwiesen.

Im allgemeinen sind die genannten Tenside im Bereich von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformulierung für die Benetzung der Ketten und Plattentransportbänder ausreichend. Die Aminoxide ebenso wie die Alkyloligoglykoside können jeweils allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Bekannte Hilfsstoffe des Standes der Technik sind beispielsweise alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole oder alkoxylierte Fettalkohole. Diese Tenside haben jedoch den Nachteil einer erhöhten Spannungsrißkorrosionsbildung bei PET-Flaschen. Daher werden derartige Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt nicht eingesetzt. Sofern dies jedoch trotzdem erwünscht ist, so sollte jedoch ihr Anteil möglichst gering gehalten werden.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 6 bis 9, auf. Sofern der pH-Wert des Schmiermittels nicht bereits in diesem Bereich liegt, kann er durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise einer

Säure mit dem vorstehend definierten Anion X^- , beispielsweise mit Essigsäure auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Im Hinblick auf eine optimale Dosiermöglichkeit ist es ferner von Vorteil, daß die Schmiermittel eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere von weniger als 150 mPa.s und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 mPa.s - jeweils bei 20 °C - aufweisen. Eine gesonderte Einstellung der Viskosität auf die genannten Werte ist im allgemeinen nicht erforderlich bzw. erfolgt gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Mengen des bevorzugten Verdünnungsmittels Wasser oder eines Lösungsvermittlers.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel lassen sie sich durch einfaches Vermischen der Komponenten mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz der genannten Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen. Für diesen Anwendungszweck werden die erfindungsgemäßen Schmiermittel im allgemeinen noch mit Wasser verdünnt. Derartige wäßrige Anwendungslösungen enthalten in der Regel 0,01 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,02 bis 0,04 Gew.-% derartiger Verbindungen, sowie 0,1 bis 1 Gew.-% der genannten, erfindungsgemäßen Tenside.

Die erfindungsgemäßen Produkte verursachen im Gegensatz zu Standard-Seifenprodukten keine Spannungsrißkorrosion und können daher für PET und PC-Gebinde problemlos eingesetzt werden. (PET = Polyethylenterephthalat, PC= Polycarbonat). Besonders bevorzugt für klarwasserlösliche Konzentrate sind neutrale pH-Werte.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel eignen sich nämlich in der für die Ketten- und Bandschmierung erforderlichen Konzentration auch zum Reinigen von Leergut sowie Maschinen und Maschinenteilen.

Ferner sind die zentralen Schaumsysteme in der Lebensmittelindustrie teilweise mit fest installierten, automatischen Systemen ausgestattet, die nach Produktionsablauf oder in Pausen automatisch die Außenreinigung von Füllern, zylindrokonischen Gär- und Lager-tanks, Transportunterbändern und anderen Maschinen und Anlagen bewirken.

Auch hier können die erfindungsgemäßen Schmiermittel mit großem Vorteil Verwendung finden.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ferner die Verwendung von Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art zum Desinfizieren und Reinigen von Leergut, Maschinen und Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 werden der Reibungswiderstand und das Schaumverhalten von erfindungsgemäßen Schmiermittelformulierungen aufgezeigt. Zum Vergleich dienen die Vergleichsbeispiele 1 bis 3, die Produkte des Standes der Technik betreffen.

Alle Prozentangaben in den nachstehenden Formulierungs-Beispielen beziehen sich auf Gewichtsprocente.

Die PET-Flaschen werden mit kohlendioxidhaltigem Wasser von 4,5 Vol% CO₂ gefüllt und entsprechend verschlossen. Die Flaschen werden im Bodenbereich in die zu prüfende Substanz (siehe Tabelle 1) getaucht und bei 38° C für 72 Stunden gelagert. Danach wird die Flasche bemustert (von keine Spannungsrisse bis zerstörte Flasche).

Die Versuche zur Messung des Reibungswiderstandes, im folgenden kurz "Reibbeiwert" genannt, sind auf einem Technikums-Flaschentransportband unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden:

Messung des Reibwiderstandes von 20 mit Wasser gefüllten 0,5 l Euro-Bierflaschen als Zugspannung mit einem Dynamometer.

Flaschentransportgeschwindigkeit: ca. 1 m/s

Besprühen des Flaschentransportbandes mit 0,4 %iger Bandschmiermittellösung, wie in den Beispielen genannt.

Sprühleistung der Düsen: 4 l/h, 1 Düse pro Band.

Der im folgenden angegebene Reibbeiwert " μ " ergibt sich als der Quotient der gemessenen Zugspannung für eine Flasche zum Gewicht der Flasche in Gramm.

Weiterhin wurden die Produkte mit Hartwasser (16 °d) nach den Bestimmungen der DIN 53 902 getestet.

Das Schaumverhalten wird nach folgenden Klassen beurteilt:

- 0 = schaumfrei
- 1 = vereinzelte Schaumblasen
- 2 = geringes Schäumen, nicht störend
- 3 = Schäumen, störend
- 4 = starkes Schäumen, nicht akzeptabel, Schaum unter dem Band

Der Reibbeiwert sollte zur ausreichenden Schmierung, bei oder kleiner gleich 0,10 bis 0,12 liegen. Bei Überschreiten von 0,15 läßt die Schmierwirkung und somit der einwandfreie Transport deutlich nach.

Die Klarwasserlöslichkeit der Anwendungslösungen sollte auch über einen längeren Versuchszeitraum gewährleistet sein, um Ablagerungen in Kugelventilfiltern, Düsen, Sprüh- und Verteilsystem, Band und Transportgut zu vermeiden.

Die Schaumentwicklung sollte gering sein, da übermäßiger Schaum nicht nur den Arbeitsablauf (automatischer bottle inspector) und die Arbeitssicherheit (Rutschgefahr) stört, sondern darüber hinaus auch das Etikett aufweichen und in das noch nicht verschlossene Gefäß dringen kann. Zusätzlich wird durch übermäßige Schaumneigung der Reibbeiwert verschlechtert.

Tabelle 1

Cocosfettamin + 12EO	mittelstarke Risse
Oleylamid + 5EO	viele Risse
2 Hydroxyfettalkoholethoxylat	viele Risse
Oleyl-cetylpropylenglycolether	viele Risse
Oleyl-cetylalkohol + 5EO	viele Risse

Alkylbenzolsulfonat	keine Risse
Cocosalkyldimethylaminooxid	keine Risse
C8-10 Glycosid _{n=1,6} (70 % Aktivsubstanz)	fast keine Risse
C8-10 Glycosid _{n=1,4} (60 % Aktivsubstanz)	keine Risse
C8-10 Glycosid _{n=1,7-1,8}	fast keine Risse

Anionische Tenside wie das Alkylbenzolsulfonat lassen sich nicht in die kationisch reagierenden Kettengleitmittel auf Alkylaminbasis einarbeiten, so daß nur noch Aminoxide und Alkylpolyglucoside für den Einsatz in entsprechenden Kettengleitmitteln verbleiben.

Beispiel 1

6 % Cocospropylendiammoniumacetat
 6 % Cocodipropylentriammoniumacetat
 3 % Cocosalkyldimethylaminooxid
 85 % Wasser

Reibbeiwert: 0,14	Schaumverhalten: schäumend
Eignung: wenig Risse	Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Beispiel 2

6 % Cocospropylendiammoniumacetat
 6 % Cocodipropylentriammoniumacetat
 3 % C8-10 Glycosid_{n=1,4} (60 % Aktivsubstanz)
 85 % Wasser

Reibbeiwert: 0,10	Schaumverhalten: mäßig schäumend
Eignung: keine Ribbildung	Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Vergleichsbeispiel 1

8 % Laurylpropylendiammoniumacetat
4 % N,N-Dimethyl-N-laurylammoniumacetat
88 % Wasser

Reibbeiwert: 0,10
PET-Eignung: wenig Risse

Schaumverhalten: nicht schäumend
Klarwasserlöslichkeit: opak

Vergleichsbeispiel 2

6 % Cocospropylendiammoniumacetat
6 % Cocodipropylentriammoniumacetat
88 % Wasser

Reibbeiwert: 0,10
PET-Eignung: keine Risse

Schaumverhalten: schwach schäumend
Klarwasserlöslichkeit: schwach opak

Vergleichsbeispiel 3

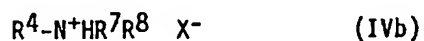
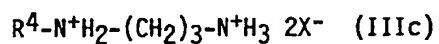
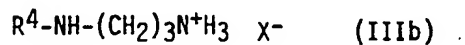
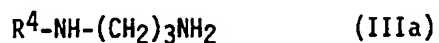
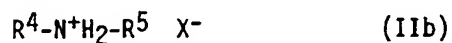
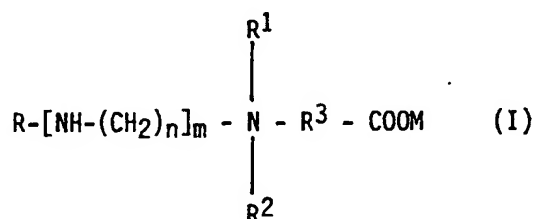
6 % Cocospropylendiammoniumacetat
6 % Cocodipropylentriammoniumacetat
3 % Cocosfettamin + 12EO
85 % Wasser

Reibbeiwert: 0,11
PET-Eignung: starke Risse

Schaumverhalten: schwach schäumend
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Seifenfreie Schmiermittel auf der Basis von amphoteren Verbindungen, primäre, sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine der allgemeinen Formel (I), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa) und (IVb)



wobei

- R für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,
- R¹ für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Rest -R³COOM
- R² nur für den Fall, daß M eine negative Ladung darstellt für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
- R³ für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,
- R⁴ für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,
einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,
- R⁵ für Wasserstoff oder - unabhängig von R⁴ - für einen Rest R⁴,
- X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder R⁶-COO⁻ steht, wobei
- R⁶ für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der

als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann, steht, und

R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen

oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann,

M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Benzylrest oder eine negative Ladung,

n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 12,

m für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 5 und

l für eine Zahl im Bereich von 0 bis 5

steht,

enthaltend Alkyldimethylaminoxide und/oder Alkyloligoglycoside als nichtionische Tenside.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I)

R für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -CO- substituiert sein kann, insbesondere einen unsubstituierten, gesättigten linearen Alkylrest mit 12 bis 14 C-Atomen,

R¹ für Wasserstoff, Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder ein Rest -CH₂CH₂OH, insbesondere Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

R² für Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

R³ für Methylen- oder Di-methylen-rest, insbesondere Methylenrest,

M für Wasserstoff oder eine negative Ladung,
n für 2 oder 3, insbesondere 2
m für 0, 1 oder 2, insbesondere 0,
steht.

3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten.

4. Schmiermittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten.

5. Schmiermittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Wasser und gegebenenfalls Zusatz- und/oder Hilfsstoffe enthalten.

6. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu den Verbindungen der Formeln (II), (III) und/oder (IV) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere im Verhältnis 5 : 1 bis 1 : 1 eingestellt ist.

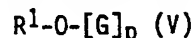
7. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Lösungsvermittler und/oder pH-Regulatoren enthalten.

8. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 6 bis 9, aufweisen.

9. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 mPa.s aufweisen.

10. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyldimethylaminoxide einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 10 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen aufweisen.

11. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyloligoglycoside Verbindungen der Formel (V)



umfassen, wobei

R^1 für einen Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen,

[G] für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und

p für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht.

12. Schmiermittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyloligoglycoside sich von Aldosen und/oder Ketosen, insbesondere der Glucose ableiten.

13. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyloligoglucoside enthalten.

14. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 10 Gew.% an Alkyloligoglycosiden und/oder Aminoxiden enthalten.

15. Verwendung der Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen.

16. Verwendung der Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Reinigen von Leergut, Maschinen und Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/EP 93/00413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 Int.Cl.⁵ C10M173/02; //(C10M173/02,133:06,133:30,145:40)C10N40:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl.⁵ C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AU,A,510 524 (BASF WYANDOTTE CORP.) 3 July 1980 see claims 1-7	1-10, 14-16
A	EP, A, 0 249 013 (HÜLS AG) 16 December 1987 see page 3, line 36 - line 37 ; claim 1	1,11-13
A	EP,A,0 372 628 (AKZO N.V.) 13 June 1990 see claims 1-13	1-9,15, 16
A	DE,A,3 905 548 (HENKEL KGAA) 6 September 1990 cited in the application see claims 1-13	1-9,15, 16
-/-		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1993 (28.05.93)

Date of mailing of the international search report

16 June 1993 (16.06.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00413

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

No.	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	DE,A,3 631 953 (AKZO GMBH) 31 March 1988 cited in the application see claims 1-13	1-9,15, 16

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300413
SA 70302

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 28/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
AU-A-510524	03-07-80	AU-A- 3127377	14-06-79
EP-A-0249013	16-12-87	DE-A- 3619796	17-12-87
		JP-A- 62292789	19-12-87
		US-A- 4866165	12-09-89
EP-A-0372628	13-06-90	AU-B- 623952	28-05-92
		AU-A- 4589689	07-06-90
		CA-A- 2004544	05-06-90
		EP-A- 0538916	28-04-93
		JP-A- 2194096	31-07-90
		US-A- 5062978	05-11-91
DE-A-3905548	06-09-90	AU-B- 624920	25-06-92
		AU-A- 5091990	26-09-90
		WO-A- 9010053	07-09-90
		EP-A- 0384282	29-08-90
		JP-T- 4503685	02-07-92
DE-A-3631953	31-03-88	EP-A, B 0260508	23-03-88
		US-A- 4839067	13-06-89

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 93/00413

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C10M173/02; //(C10M173/02, 133:06, 133:30, 145:40)C10N40:00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C10M	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	AU,A,510 524 (BASF WYANDOTTE CORP.) 3. Juli 1980 siehe Ansprüche 1-7 ---	1-10, 14-16
A	EP,A,0 249 013 (HÜLS AG) 16. Dezember 1987 siehe Seite 3, Zeile 36 - Zeile 37; Anspruch 1 ---	1,11-13
A	EP,A,0 372 628 (AKZO N.V.) 13. Juni 1990 siehe Ansprüche 1-13 ---	1-9,15, 16
A	DE,A,3 905 548 (HENKEL KGAA) 6. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-13 ---	1-9,15, 16
-/-		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "T" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. MAI 1993		Abschlusssdatum des internationalen Recherchenberichts 16. 06. 93
Internationale Recherchenbehörde EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ROTSAERT L.D.C.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,3 631 953 (AKZO GMBH) 31. März 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-13 -----	1-9, 15, 16

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300413
SA 70302

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/05/93.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28/05/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
AU-A-510524	03-07-80	AU-A- 3127377	14-06-79
EP-A-0249013	16-12-87	DE-A- 3619796	17-12-87
		JP-A- 62292789	19-12-87
		US-A- 4866165	12-09-89
EP-A-0372628	13-06-90	AU-B- 623952	28-05-92
		AU-A- 4589689	07-06-90
		CA-A- 2004544	05-06-90
		EP-A- 0538916	28-04-93
		JP-A- 2194096	31-07-90
		US-A- 5062978	05-11-91
DE-A-3905548	06-09-90	AU-B- 624920	25-06-92
		AU-A- 5091990	26-09-90
		WO-A- 9010053	07-09-90
		EP-A- 0384282	29-08-90
		JP-T- 4503685	02-07-92
DE-A-3631953	31-03-88	EP-A,B 0260508	23-03-88
		US-A- 4839067	13-06-89

EPO FORM P473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82